

### 白亮独活的香豆素成分\*

林中文<sup>1</sup> 高岚<sup>2</sup> 陈一平<sup>1</sup> 饶高雄<sup>2</sup> 溥发鼎<sup>3</sup> 孙汉董<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明 650204)

(<sup>2</sup> 云南中医学院中药系, 昆明 650011), (<sup>3</sup> 中国科学院成都生物研究所, 成都 610015)

## COUMARINS OF HERACLEUM CANDICANS

LIN Zhong-Wen<sup>1</sup>, GAO Lan<sup>2</sup>, CHEN Yi-Pin<sup>1</sup>, RAO Gao-Xiong<sup>2</sup>,  
PU Fa-Ding<sup>3</sup>, SUN Han-Dong<sup>1</sup>

<sup>(1)</sup>Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming 650204)

(<sup>2</sup>Yunnan College of Traditional Chinese Medicine, Kunming 650011)

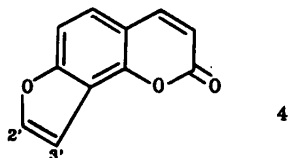
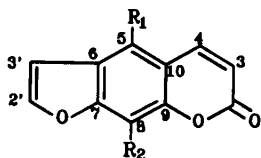
(<sup>3</sup>Chengdu Institute of Biology, Academia Sinica, Chengdu 610015)

**关键词** 白亮独活; 香豆素

**key words** *Heracleum candicans*; Coumarins

白亮独活(*Heracleum candicans* Wall ex DC.)为伞形科(Umbelliferae)独活属植物,其根为常用中草药,用于治疗风寒感冒头痛、肢节风湿痛、白癜风及各种银屑病等<sup>[1,2]</sup>。

孙汉董等曾从根中分离鉴定了佛手柑内酯等香豆素<sup>(3)</sup>，我们最近又从产地不同的白亮独活上分到了佛手柑内酯(bergapten)(1)，欧前胡素(imperatorin)(2)，8-香叶氧基补骨脂素(8-geranyloxy-psoralen)(3)，当归素(angelicin)(4)及硬脂酸(stearic acid)，( $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)。在白亮独活中，4 为首次分到。据报道 1, 2, 4 均有较强的皮肤光敏作用<sup>(4)</sup>，在白亮独活中这三个化合物总量达 0.33%，这和民间用其治疗白癜风及银屑病有效的认识是一致的。



**1**  $R_1 = OCH_3$      $R_2 = H$

$$2 \text{ R}_1=\text{H} \quad \text{R}_2=\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$$
$$3 \text{ } R_1 = \text{H} \quad R_2 = \text{O} \quad \begin{array}{c} 1 \\ \diagup \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} 2 \\ \diagdown \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} 3 \\ \diagup \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} 4 \\ \diagdown \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} 5 \\ \diagup \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} 6 \\ \diagdown \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} 7 \\ \diagup \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} 10 \end{array}$$

• 开放实验室基金课题, \* 通讯联系人

## 实验部分

熔点用 Kofler 熔点仪测定, 温度未校正; IR 用 PE-577 光度计测定, KBr 压片; UV 用 UV-210A 光度计测定, EtOH 为溶剂; MS 用 Finnigan-4510 质谱仪测定, EI 70 或 20eV; NMR 用 AM-400 型核磁共振仪测定,  $^1\text{H}$  NMR 在 400MHz 测定,  $^{13}\text{C}$  NMR 在 100.6MHz 测定,  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, TMS 内标。柱层析硅胶为青岛海洋化工厂产品。

白亮独活根粉 470g 以 MeOH 回流提取, 提取液回收溶剂后得提取物 90g (约为生药的 20%)。取 MeOH 提取物 70g, 经硅胶柱层析, 以石油醚-EtOAc 系统梯度洗脱, 得到 1(400mg, 0.11%), 2(300mg, 0.082%), 3(20mg, 0.0054%), 4(500mg, 0.14%), 硬脂酸 20mg(0.0054%),  $\beta$ -谷甾醇 40mg(0.011%)。

**佛手柑内酯(1)** 微黄绿色针晶(丙酮), mp 188—190 $^{\circ}\text{C}$ 。和佛手柑内酯标准品<sup>(3)</sup>对照, IR、MS 及  $^1\text{H}$  NMR 一致, 混合熔点不下降。

**欧前胡素(2)** 无色针晶(丙酮), mp 96—98 $^{\circ}\text{C}$ 。和欧前胡素标准品<sup>(5)</sup>对照, IR、MS 及  $^1\text{H}$  NMR 一致, 混合熔点不下降。

**8-香叶氧基补骨脂素(3)** 类白色针晶(丙酮), mp 40—42 $^{\circ}\text{C}$ 。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}\text{cm}^{-1}$ : 1730—1690, 1620, 1580, 1460, 1210, 1150, 1030, 770; UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}\text{nm}(\log\epsilon)$ : 217(4.42), 249(4.35), 263(4.13), 301(4.08); MS  $m/z(\%)$ : 339[ $\text{M}^+ + 1$ ,  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4 + 1$ ] (5), 269[ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_9$ ] (7), 202[ $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{17}$ ] (70), 41(100);  $^1\text{H}$  NMR( $\delta$ ppm): 7.74(1H, d,  $J=9.5\text{Hz}$ , H-4), 7.66(1H, d,  $J=2.2\text{Hz}$ , H-2'), 7.33(1H, s, H-5), 6.78(1H, d,  $J=2.2\text{Hz}$ , H-3'), 6.38(1H, d,  $J=9.5\text{Hz}$ , H-3), 5.57(2H, m, H-2'', H-6''), 5.00(2H, d,  $J=7.0\text{Hz}$ , H-1''), 1.98(4H, m, H-4'', H-5''), 11.66, 1.61, 1.53(各 3H, br.s, H-8'', H-9'', H-10'')。以上数据和文献<sup>(6)</sup>报道一致。

**当归素(4)** 白色针晶(丙酮), mp 137—138 $^{\circ}\text{C}$ 。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}\text{cm}^{-1}$ : 1745—1700, 1620, 1265, 1040, 830; UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}\text{nm}(\log\epsilon)$ : 214(4.19), 247.5(4.32), 299(3.96); MS  $m/z(\%)$ : 186[ $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_3$ ] (100), 158[ $\text{M}^{3+} - \text{CO}$ ] (95), 130(40), 102(60);  $^1\text{H}$  NMR( $\delta$ , ppm): 7.80(1H, d,  $J=9.5\text{Hz}$ , H-4), 7.68(1H, d,  $J=2.2\text{Hz}$ , H-2'), 7.42(1H, d,  $J=8.4\text{Hz}$ , H-5), 7.36(1H, d,  $J=8.4\text{Hz}$ , H-6), 7.12(1H, d,  $J=2.2\text{Hz}$ , H-3'), 6.38(1H, d,  $J=9.5\text{Hz}$ , H-3), 以上数据和文献<sup>(7)</sup>报道一致。

**致谢** 植物化学开放研究实验室仪器分析组测定所有光谱。

## 参考文献

- [1] 江苏省植物研究所编著. 新华本草纲要(第一册). 上海: 上海科技出版社, 1988; 361
- [2] 云南省植物研究所编著. 云南经济植物. 昆明: 云南人民出版社, 1972; 476
- [3] 孙汉董, 林中文, 钮芳娣. 伞形科中药的研究 VII—白亮独活的化学成分(1). 云南植物研究 1984; 6(1): 99—102
- [4] Soine T. Naturally occurring coumarins and related physiological activities. *J Pharm Sci* 1964; 53: 231—264
- [5] 饶高雄, 孙汉董, 林中文等. 中药云前胡的化学成分研究. 药学报 1991; 26(1): 30—36
- [6] 刘静明, 巢志茂, 王伏华. 白云花根的化学成分研究. 中药通报 1988; 13(3): 31—33
- [7] Bandopadhyay M, Malik S B, Seshadri T R. Synthesis of new coumarin components of *Heracleum candicans* *Indian J Chem* 1973; 11: 530—534